

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-241129

(43)Date of publication of application : 28.08.2002

(51)Int.Cl.

C01G 23/047  
B01J 20/06  
B01J 20/28  
B01J 35/02

(21)Application number : 2001-373998

(71)Applicant : CHUBU ELECTRIC POWER CO INC

(22)Date of filing : 19.09.1997

(72)Inventor : KASUGA TOMOKO  
HIRAMATSU MASAYOSHI

(30)Priority

Priority number : 08259182 Priority date : 30.09.1996 Priority country : JP

### (54) CRYSTALLINE TITANIA

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain crystalline titania having a new crystal form and capable of expecting a marked increase of its specific surface area as compared with conventional crystalline titania.

SOLUTION: Nanotubes having about 5–80 nm diameter and 50–150 nm length are obtained by alkali-treating the crystalline titania under the conditions of 13–65 wt.% concentration of sodium hydroxide and at 18–160° C.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-241129

(P2002-241129A)

(43)公開日 平成14年8月28日 (2002.8.28)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 01 G 23/047  
B 01 J 20/06  
20/28  
35/02

識別記号

F I  
C 01 G 23/047  
B 01 J 20/06  
20/28  
35/02

テマコード<sup>\*</sup>(参考)  
4 G 0 4 7  
A 4 G 0 6 6  
Z 4 G 0 6 9  
H  
J

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2001-373998(P2001-373998)  
(62)分割の表示 特願平9-255578の分割  
(22)出願日 平成9年9月19日(1997.9.19)  
(31)優先権主張番号 特願平8-259182  
(32)優先日 平成8年9月30日(1996.9.30)  
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000213297  
中部電力株式会社  
愛知県名古屋市東区東新町1番地  
(72)発明者 春日 智子  
愛知県名古屋市緑区大高町字北関山20番地  
の1 中部電力株式会社技術開発本部エネルギー応用研究所内  
(72)発明者 平松 正義  
愛知県名古屋市緑区大高町字北関山20番地  
の1 中部電力株式会社技術開発本部エネルギー応用研究所内  
(74)代理人 100076473  
弁理士 飯田 昭夫 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 結晶チタニア

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 従来のものに比して比表面積の格段の増大が期待できる新規な結晶形状を有する結晶チタニアを提供する。

【解決手段】 結晶チタニアを水酸化ナトリウム濃度13~6.5 wt%で、温度18~160°Cの条件下でアルカリ処理することにより、直径が約5~80 nm、長さが50~150 nmのナノチューブが得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶形状がナノチューブ体であることを特徴とする結晶チタニア。

【請求項2】 前記ナノチューブ体の直径が5～80nmであることを特徴とする請求項1記載の結晶チタニア。

【請求項3】 結晶系がアナターゼ型であることを特徴とする請求項1または2記載の結晶チタニア。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規な形状を有する結晶チタニアに関する。

## 【0002】

【発明の背景技術】 チタニア ( $TiO_2$ ) は、優れた紫外線吸収性、吸着性等の作用特性を有する。このため、それらを利用して、①日焼け止め材・塗料・フィルム等における紫外線吸収剤・遮蔽剤、及び、②吸収・吸着・脱臭剤、等の材料として多用されている。

【0003】 さらに、昨今では、チタニアの優れた光触媒活性が注目されている。チタニアの有する優れた酸化力ないし還元力をを利用して、炭酸ガスや窒素酸化物を分解して環境浄化に利用されたりしている。

【0004】 そして、結晶チタニアの上記の各種用途における、上記チタニアの作用特性、特に光触媒活性の向上が要求されつつある。

【0005】 チタニアの作用特性を向上させるための従来技術の一つとして「チタニアに  $SiO_2$  をドープすると、比表面積を大きくすることができる」技術がある。

【0006】 そして、本発明者らは、光触媒活性を向上させるために、ゾルゲル法により得られた比表面積の大きな  $SiO_2$  をドープした  $TiO_2$  粉末の触媒活性の向上に向けての  $NaOH$  水溶液による化学処理の試みを行った。そして、それらの内容について、本発明者らは下記文献等により発表している。

【0007】 ①「光がかかる触媒化学シンポジウム講演要旨集、1996年6月6日、理化学研究所／触媒学会主催」 p24～25、及び

②「日本セラミックス協会1996年年会講演予稿集、1996年4月2日～4日」 p170参照。

## 【0008】

【発明の要約】 本発明者らは、結晶チタニアの作用特性である触媒作用の向上を目標として、更に研究開発をする過程で、結晶チタニアをアルカリ処理した場合、一定の条件を満たせば、従来に知られていなかったナノチューブ体の結晶が生成することを発見し、本発明に想到した。

【0009】 これまで結晶チタニアの結晶形状としては、アナターゼ型、ルチル型を問わず、本発明者らが知る限りにおいては、球状ないし針状しか存在しないとされていた。

【0010】 本願発明は、新規の結晶形状であるナノチューブ体の結晶形状の結晶チタニアを提供するものである。そのナノチューブ体の直径は製造条件等により異なるが大部分において5～80nmの範囲にある。また、その結晶系は、得やすいものとしてアナターゼ型がある。

【0011】 このナノチューブ体は、結晶チタニアをアルカリ処理することにより製造される。その収率を上げるために、前記アルカリ処理を水酸化ナトリウム濃度13～65外掛けwt%で温度18～160°Cの条件下で行うことができる。

【0012】 ナノチューブ体の場合、中空結晶であるため、針状体等の中実結晶に比して、比表面積が増大し、同一占有体積中の比表面積は格段に増大する。このため、結晶チタニアの作用特性は著しく向上することが期待される。また、チューブ体であることの特徴を活かしたフィルター等の新規な用途が期待される。

## 【0013】

【発明の実施の形態】 A. 本発明の結晶チタニアは、その形状が、図1のモデル図に示すようなナノチューブ体である。

【0014】 このナノチューブ体の直径は、製造条件等により異なるが、約5～80nmである。長さも、製造条件等により異なるが、通常、50～150nmである。なお、肉厚は、通常2～10nmである。

【0015】 そして、このナノチューブ体の結晶系は、後述の表1・2に記載の如く、アナターゼ型が得易い。

【0016】 B. 以下、本発明の結晶チタニアの製造方法の説明をする。以下の説明で、アルカリ濃度を示す「wt%」は、外掛け百分率 (outer percent) を意味する。

【0017】 本発明の結晶形状がナノチューブ体である結晶チタニアは、チタニア粉末をアルカリ処理して製造する。

【0018】 (1) チタニア粉末の調製：ここで、使用するチタニア粉末（結晶チタニア）は、アナターゼ型、ルチル型を問わず、通常、粒径2～100nm、望ましくは、粒径2～30nmのものを使用する。

【0019】 具体的には、銳錐石（アナターゼ）、金紅石（ルチル）、板チタン石（ブルッカイト）等のチタン鉱石から下記公知の液相法により調製したものや、下記公知の気相法で合成したもの等を挙げることができる。また、公知のゾル・ゲル法で合成したものでもよい。

【0020】 ここで、「気相法」とは、チタン鉱石を、硫酸等の強酸で、加熱加水分解して得られる含水酸化チタンを800～850°Cで焼成してチタニアを製造する方法のことである。

【0021】 「液相法」とは、 $TiCl_4$  に  $O_2$  及び  $H_2$  を接触させて、チタニアを製造する方法のことである。

【0022】 「ゾル・ゲル法」とは、 $Ti(OH)_4$  等

を含むチタンアルコキシドをアルコール水溶液中で加水分解させてゾルを生成させ、さらに、該ゾルに加水分解触媒を加えて、放置してゲル化させ、該ゲル化物を焼成してチタニアを製造する方法である。

【0023】(2) アルカリ処理：アルカリ処理は、通常、水酸化ナトリウム濃度13～65wt%で温度18～160℃の条件下で、1～50時間、チタニア粉末を浸漬して行う。望ましくは、水酸化ナトリウム濃度18～55wt%で温度18～120℃の条件下で、更に望ましくは、水酸化ナトリウム濃度30～50wt%で温度50～120℃の条件下で、2～20時間行う。このとき、アルカリ濃度が高ければ、温度が低くてもよく(試料No.1-9, 2-4参照)、温度が高ければ、アルカリ濃度は相対的に低くてもよい(試料No.1-8, 2-3参照)。

【0024】水酸化ナトリウムの濃度が13wt%未満では、チューブを形成するのに反応時間が長くなりすぎ、工業的見地から効率的ではない。また、65wt%を越えるとチューブ状のものが生成されにくくなる。18℃以下の温度ではチューブ生成のための反応時間が長くなり、160℃を越えるとチューブ状のものが生成されにくくなる。

【0025】後述の実施例で示す如く、上記以外の範囲では、ナノチューブ体の結晶集合体を製造し難い。この際、アルカリ処理は、開放容器内で、即ち、常圧(大気圧)下の条件でも良いが、密閉容器内で行うことが望ましい。密閉容器内では水の蒸発が抑制されてアルカリ濃度が安定化する。また、密閉容器内で100℃以上に昇温させた場合、加圧の条件となり、開放容器内で行う場合に比して、小さな直径のナノチューブ体を得易い。なお、密閉容器内で、計算上1.5atmの加圧下でアルカリ処理を行った場合、5～10nmの小さな直径のものが得られている。

【0026】また、各アルカリ処理には、後段工程として水洗工程が含まれる。さらには、アルカリ処理後、希塩酸等の無機酸で中和処理しておくことが望ましい。

【0027】(3) 加熱処理：上記のようにして調製したナノチューブ体のチタニアは、必要により、さらに、200～1200℃×10～400分、望ましくは、300～800℃×60～160分の温度で加熱処理を行ってよい。この加熱処理により、TiO<sub>2</sub>の結晶性が向上して、触媒活性が向上することが期待できる。この加熱処理により、ナノチューブ体は崩壊しない。また、粉碎機にかけても崩壊しない。

【0028】(4) 用途：上記のようにして調製した本発明のナノチューブ体のチタニアは、結晶形状が球状や針状のものに比して、比表面積が格段に大きい。

【0029】このため、紫外線吸収剤・遮蔽剤・吸着剤や光活性触媒等に使用した場合、比表面積の増大が期待でき、従来に比して、それらの作用の向上が、特に単位体積当たりの大幅な作用の向上として期待できる。

【0030】なお、触媒として使用する場合には、通常、白金、ニッケル、銀等の金属を担持して使用することができる。

【0031】また、チューブ体である特徴を利用して、①フィルター、②有機・無機・金属材料等を挿入して新たな機能性を有する材料、③磁性材料を挿入して新たな磁性特性を有する磁性材料、等の用途も期待できるものである。

【0032】<実施例>以下、本発明の効果を確認するために行った実施例について説明をする。

【0033】(1) 原料結晶チタニアの調製：組成がxTiO<sub>2</sub>・(1-x)SiO<sub>2</sub>(x=1または0.8)となるように、市販のテトライソブトキシチタン及びテトラエトキシシランをエタノール水溶液中に溶解させて加水分解により生じたゾルに、希塩酸を加水分解触媒として添加し放置してゲル化させた。

【0034】各ゲル化物を電気炉により600℃×2hの条件で焼成後、該焼成体をめのう乳鉢で粉碎して微粉末とした。

【0035】このゾル・ゲル法によって、下記①、②の2種類の原料結晶チタニアを調製した。

【0036】①TiO<sub>2</sub>…平均粒径：約15nm、比表面積：50m<sup>2</sup>/g

②0.8TiO<sub>2</sub>・0.2SiO<sub>2</sub>…平均粒径：約6nm、比表面積：100m<sup>2</sup>/g

また、下記③の市販品の結晶チタニアAを原料結晶として使用した。

【0037】③市販品結晶チタニアA

イルナイト鉱を、硫酸と反応させて気相法により製造したアナターゼ型の結晶チタニアTiO<sub>2</sub>(平均粒径：約20nm、比表面積：50m<sup>2</sup>/g)

(2) アルカリ処理条件

各チタニア粉末を使用して、表1・2に示す条件でアルカリ処理(還流処理した試料No.1-12、2-7以外は密閉容器内で処理)をした。各アルカリ処理したものについて、0.1Nの塩酸水溶液で中和処理を行った。

【0038】各試料粉末をエタノール水溶液中に分散させた分散液を、ピベットで試料台の上に一滴たらして、透過形電子顕微鏡で観察して各結晶チタニアの形状を判定した。

【0039】それらの結果を表1・2に示すが、アルカリ濃度が低過ぎても高すぎてもナノチューブ形状の結晶チタニアが得られないことが分かる。

【0040】なお、表1・2における評価「X」は、本発明の範囲に含まれない例を、「△」は、本発明の範囲に含まれるもの内の、チューブ体の生成が不十分な例を、「○」「◎」は、チューブ体が良好に生成する例を、夫々示す。そして、当該「○」「◎」は、比表面積を基準にして行った評価である。このため比表面積以外の特性が要求されるような場合は、必ずしも当該評価は

当てはまらない場合がある。

【0041】表1・2において、各用語の意味は下記の通りである。

【0042】「%」：外掛け重量百分率

「チューブ／粒状」：チューブ体の中に粒状物が混在している。

【0043】「粒状／チューブ」：粒状物の中にチューブ体が混在している。

【0044】なお、表1における結晶チタニアは、アルカリ処理により  $\text{SiO}_2$  成分が  $x = \text{約} 0.01$  に減少していた。表2のとおり原料結晶チタニアが  $\text{TiO}_2$  10.0%でも、ナノチューブ体のチタニア結晶が得られることがから、チタニアナノチューブの析出は  $\text{SiO}_2$  の添加の有無に関係ないことが分かった。

【0045】

【表1】

組成:  $0.8\text{TiO}_2 \cdot 0.2\text{SiO}_2$

試料No.	アルカリ処理条件	析出結晶系および形状		比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	評価
1-1	2.5% × 100°C × 60h	アナーゼ	粒状	230	X
1-2	5.0% × 100°C × 60h	〃	〃	230	X
1-3	10% × 100°C × 20h	〃	〃	230	X
1-4	15% × 60°C × 20h	〃	チューブ／粒状	250	△
1-5	15% × 150°C × 5h	〃	〃	250	△
1-6	20% × 20°C × 20h	〃	〃	250	△
1-7	20% × 60°C × 20h	〃	〃	250	△
1-8	20% × 110°C × 20h	〃	チューブ	300	○
1-9	40% × 20°C × 20h	〃	〃	320	○
1-10	40% × 60°C × 20h	〃	〃	340	○
1-11	40% × 110°C × 20h	〃	〃	420	○
1-12	40% × 110°C × 10h (還流)	〃	〃	480	○
1-13	60% × 60°C × 20h	〃	粒状／チューブ	400	△
1-14	60% × 60°C × 40h	〃	〃	400	△
1-15	68% × 60°C × 2h	—	粒状	320	X
1-16	68% × 60°C × 30h	—	〃	350	X
1-17	68% × 110°C × 20h	—	〃	400	X

X: 比較例

△: 実施例 (可)

○: 実施例 (良)

◎: 実施例 (優)

【0046】

【表2】

組成:  $\text{TiO}_2$

試料No.	アルカリ処理条件	析出結晶系および形状		比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	評価
2-1	20% × 20°C × 20h	アナーゼ	チューブ／粒状	200	△
2-2	20% × 60°C × 20h	〃	〃	200	△
2-3	20% × 110°C × 20h	〃	チューブ	300	○
2-4	40% × 20°C × 20h	〃	〃	200	○
2-5	40% × 60°C × 2h	〃	〃	400	○
2-6	40% × 110°C × 20h	〃	〃	420	○
2-7	40% × 110°C × 20h (還流)	〃	〃	500	○
2-8	60% × 60°C × 20h	〃	粒状／チューブ	400	△
2-9	60% × 60°C × 40h	〃	〃	400	△
2-10	68% × 60°C × 10h	—	粒状	300	X
2-11	68% × 60°C × 20h	—	〃	350	X
2-12	68% × 110°C × 20h	—	〃	400	X
2-13	40% × 110°C × 20h *	アナーゼ	チューブ	300	○

※: 市販品A

X: 比較例

○: 実施例 (良)

△: 実施例 (可)

◎: 実施例 (優)

【図面の簡単な説明】

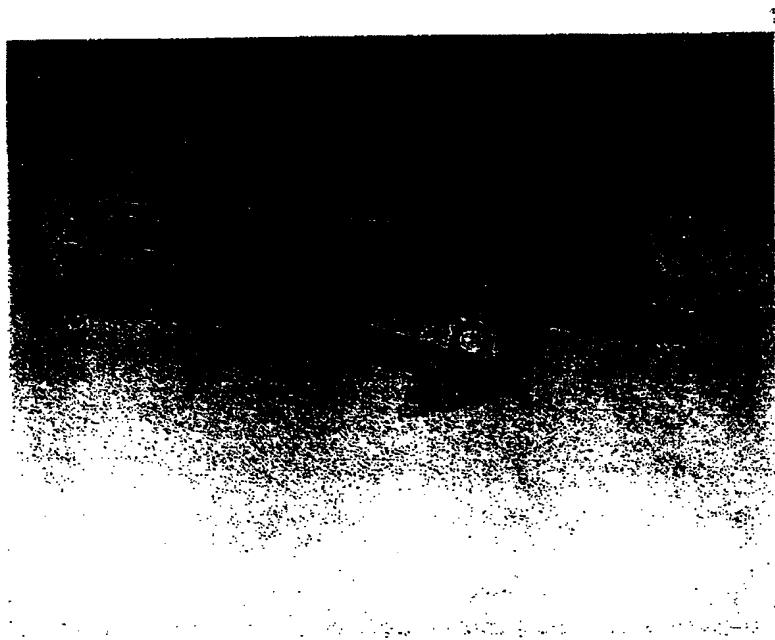
【図1】本発明の結晶チタニアの形状を示すモデル図

【図1】



【図2】実施例（表1試料No.1-11: 40%×110°C×20h）における透過型電子顕微鏡写真

【図2】



---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4G047 CA02 CB08 CC03 CD05  
4G066 AA23B BA20 BA26 BA32  
FA05 FA21  
4G069 AA02 AA08 BA04A BA04B  
BA48A DA05 EA01X EA01Y  
EB19 EC22X EC22Y FA01  
FA08